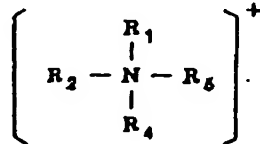


**61-32509****[CLAIM]**

An electrolyte solution for driving an electrolytic capacitor, characterized by being comprised of an ammonium salt in which the cation component is an asymmetric quaternary ammonium ion of the following general formula



(wherein  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are alkyl groups of 1 to 16 carbons or aryl groups of 6 to 15 carbons, with the proviso that  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  are not all the same group at the same time) is dissolved in an organic solvent.

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-32509

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 G 9/02

識別記号 庁内整理番号  
B-7924-5E

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサの駆動用電解液

⑯ 特 願 昭59-153239

⑰ 出 願 昭59(1984)7月25日

⑱ 発 明 者 小 林 征 男 相模原市高根2-10-3  
⑱ 発 明 者 小 沼 博 横浜市磯子区汐見台3-2-3202-246  
⑱ 発 明 者 薙々倉 利一 横浜市神奈川区入江1-15-312  
⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
⑳ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

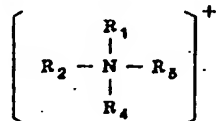
明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサの駆動用電解液

2. 特許請求の範囲

下記的一般式で表わされる非対称第4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするアンモニウム塩を有機溶媒に溶解したことを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液。



[式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は炭素数が1～16のアルキル基、または炭素数が6～15のアリール (aryl) 基である。但し、すべての $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は同時に同一の基であることはない。]

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電解コンデンサの駆動用電解液に関し、特に電解コンデンサの内部抵抗の低減、使用

温度範囲の拡大等を図ることができる中高圧用電解液に関する。

通信機器や計測機器等の各種電子機器において、電解コンデンサの持つ電気的特性や寿命特性はその精度や信頼性等に大きく関わり、とりわけスイッチング周波数が高いスイッチングレギュレータに用いられる平滑用電解コンデンサには、高周波に対して低インピーダンス特性を持つとともに、上限使用温度が105℃を超えるものが要求される。一般に乾式電解コンデンサは陽極側および陰極側の電極箔を両者間に介在させたセパレータ紙とともに重ね合せて巻回した電解コンデンサ素子に電解液を含浸し、この電解コンデンサ素子を外装ケースに封入したものである。従って、電解コンデンサの電気的特性は電解コンデンサ素子を構成している電極箔やセパレータ紙等で左右されるが、とりわけ電解コンデンサ素子に含浸する電解液の比抵抗や火花電圧等の電気的或いは化学的な性質が電解コンデンサの使用温度範囲やインピーダンス特性等に大きく関わっていることが知られ

ている。

従来、定格電圧160(V)を超える中高圧用電解コンデンサの電解液には、エチレングリコールを主体とした溶媒に硼酸或いはそのアンモニウム塩を溶解した所謂エチレングリコール-硼酸系電解液が用いられている。この種の電解液は、低圧用電解液に比較して比抵抗が著しく高いために、電解コンデンサの損失増加とともに発熱の原因になり、電解コンデンサの熱的劣化を促進する欠点がある。また、この種の電解液にはその構成薬品中の水分の他にエチレングリコールと硼酸によるエステル化反応で生ずる多量の水分が含有されている。即ち、この種の電解液の場合、エステル反応が容易に進行して硼酸1モルから3モルの水が生成され、電解液中の含水量が極めて多くなる。従って、これらの水分が陽極側の電極箔の表面に形成されている誘電体酸化皮膜を著しく劣化させるため、電解コンデンサの電気的特性を長期間安定に維持することが困難であった。しかも、このような水分は、100℃を超える高温下で多量の

水蒸気を発生して外ケースの内圧を異常上昇させ、防爆弁部の膨張等、外装ケースの外観変形やこれに伴う電気的特性の劣化等を引き起す原因になる。このため、この種の電解液は105℃を超える高温下での使用が不可能であり、電解コンデンサの上限使用温度に制限を加えていた。

本発明の目的は、比抵抗値を小さくしかつ含水量を少なくすることにより、中高圧用電解コンデンサに適する電解コンデンサの駆動用電解液を提供することにある。

本発明者らは鋭意検討した結果、この目的は、非対称第4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするアンモニウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液を用いることにより達成されることを見出した。

即ち、本発明は、下記の一般式で表わされる非対称第4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするアンモニウム塩を有機溶媒に溶解したことを特徴とする電解コンデンサの駆動用電解液に関する。



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は炭素数が1～16のアルキル基、または炭素数が6～15のアリール(aryl)基である。但し、すべての $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は同時に同一の基であることはない。〕

非対称第4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするアンモニウム塩を有機溶媒に溶解した本発明の電解液は、従来のエチレングリコール-硼酸系電解液で観察されるようなエステル化反応等による水の生成が無いから、誘電体酸化皮膜の劣化を著しく抑制することができ、電解コンデンサの電気的特性を長期間安定に維持することができる。

本発明の駆動用電解液に用いられるアンモニウム塩は、そのカチオン成分が前記一般式で表わされる非対称第4級アンモニウムイオンからなるものである。

非対称第4級アンモニウムイオンの具体例としては、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメ

チルブチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、トリメチルオキシルアンモニウム、トリメチルイソブチルアンモニウム、トリメチルターシャリーブチルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、トリメチルイソブチルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルブチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリプロピルブチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、ジプロピルジエチルアンモニウム、ジブチルジエチルアンモニウム、ジブチルメチルアンモニウム、ジメチルジフェニルアンモニウム、ジエチルジフェニルアンモニウム、ジブチルエチルメチルアンモニウム、ジプロピルエチルメチルアンモニウム、ブチルプロピルエチルメチルアンモニウム等があげられる。

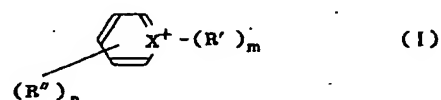
これらの非対称第4級アンモニウムイオンのカチオン成分とアンモニウム塩を構成するアニオン成分の具体例としては、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{FeCl}_4^-$ 、 $\text{SnCl}_5^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{PCl}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等があげられる。

アンモニウム塩の具体例としては、トリエチルブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルブチルアンモニウムパークロレート、トリエチルブチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリメチルブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリメチルエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジブチルジエチルアンモニウムパークロレート、トリブチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、ブチルプロピルエチルメチルアンモニウムヘキサクロロフォスフェート、トリメチルフェニルテトラフルオロボレート、トリエチルフェニルテトラフルオロボレート等をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

これらのアンモニウム塩は、1種または2種以上を混合して使用してもよい。

また、本発明のアンモニウム塩は、他のアルキルアンモニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウム塩やテトラエチルアンモニウム塩との混合電解質として用いても差し支えないし、またはアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩との混合電解質として用いても差し支えない。

さらに、本発明のアンモニウム塩は、次式(I)で表わされるピリリウムまたはピリジウム・カチオン：



〔式中、Xは酸素原子または窒素原子、R'は水素原子または炭素数が1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール(aryl)基、R''はハロゲン原子または炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が6～15のアリール(aryl)基、mはXが酸素

原子のとき0であり、Xが窒素原子のとき1である。nは0または1～5である。〕

または次式(II)もしくは(III)で表わされるカルボニウム・カチオン：



または



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同時に水素原子であることはない)、炭素数1～15のアルキル基、アリル(allyl)基、炭素数6～15のアリール(aryl)基または-OR<sub>5</sub>基、但しR<sub>5</sub>は炭素数が1～10のアルキル基または炭素数6～15のアリール(aryl)基を示し、R<sub>4</sub>は水素原子、炭素数が1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール基である。〕

をカチオン成分として有する電解質と混合して使用してもよい。

但し、本発明のカチオン成分が第4級アンモニウムイオンからなるアンモニウム塩と他の電解質とを混合して用いる場合は、アンモニウム塩を等モル以上含有した形態で用いることが好ましい。

本発明において用いられる電解液の有機溶媒としては特に制限はないが、代表例としては脂肪族および芳香族のアルコール系化合物、ニトリル系化合物、エーテル類、エステル類、ケトン類、アミド類、カーボネート類、スルホラン系化合物、ハロゲン系化合物、ニトロ系化合物、アミン類、カルボン酸、リン酸、酸無水物類、ラクトン類等をあげることができる。これらの有機溶媒の沸点は100℃以上であることが好ましい。好ましい有機溶媒の具体例としては、ギ酸、酢酸、無水酢酸、メチルセロソルブ、セロソルブ、エチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、1,4-ジオキサン、ジグライム、4-メチル-2-ペンタノン、アセチルアセトン、n-ブチロニトリル、p-ブチロニトリル、ベンゾニトリル、エチレンジアミン、ピリジン、ホルムアミド、N-メチルホルム

アミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、N-メチルチオピロリドン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、リン酸トリエチル、リン酸トリメチル、アニソール、o-, m-, p-トルニトリル、γ-ブチロラクトン等をあげることができる。

本発明の電解液中の非対称第4級アンモニウムイオンの濃度は、必要とされる電解液の比抵抗値によって異なるので一概には規定することはできないが、通常は2モル/l以上であることが好ましい。

また、本発明の電解液の比抵抗値は、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。対称第4級アンモニウムイオンを用いた場合は、溶解性が低く比抵抗値を $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることは困難である。

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1～2、および比較例

有機溶媒とカチオン成分が非対称第4級アンモニウムイオンからなるアンモニウム塩とを第1表に示すような割合で混合して電解液を調製した。

得られた電解液の含水量と30℃における比抵抗値を第1表にした。

なお、本発明の電解液におけるカチオン成分が非対称第4級アンモニウムイオンからなるアンモニウム塩の効果を確認するために、比較例として有機溶媒とカチオン成分が対称第4級アンモニウムイオンよりなるアンモニウム塩とからなる電解液、および従来例としてエチレングリコールを主体としたエチレングリコール-硼酸系電解液についても同様に含水量と比抵抗値の測定を行なった。結果を第1表に併せて示した。

第 1 表

電解液の 種類	電 解 液 組 成 (重量%)	含水量 (%)	比抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例1	プロピレンカーボネート 45	0	420
	トリブチルモノメチルアンモニウム テトラフロボレート 55		
実施例2	N-メチル-2-ピロリドン 55	0	330
	トリブチルモノメチルアンモニウム テトラフロボレート 45		
比較例	プロピレンカーボネート 45	0	2400
	テトラブチルアンモニウムテトラ フロボレート 55		
従来例	エチレングリコール 67	26	1000
	硼 酸 16.5		
	五硼酸アンモニウム 16.5		

次に、本発明に係る電解液を使用した電解コンデンサの電気的特性を比較例の電解液、および従来の電解液を使用した電解コンデンサと比較して説明する。試供電解コンデンサは、高純度アルミニウム箔の表面にエッチング処理を施した後、620(V)の電圧印加で陽極酸化を施して誘電体酸化皮膜を形成したものを陽極側電極、エッチング処理のみが施された前記アルミニウム箔を陰極側電極とし、これら両電極間にセパレータ紙を介在させ且つ巻回して電解コンデンサ素子を形成し、この電解コンデンサ素子に本発明の電解液、比較例の電解液及び従来の電解液を個別に含浸して外装ケースに収納し、外装ケースの開口部を弾性封口部材で密封したものである。各試供電解コンデンサは共に、定格電圧400(V)、定格静電容量10( $\mu\text{F}$ )である。第2表は20℃下の各試供電解コンデンサの初期特性を示している。

第 2 表

電解液の 種 類	静電容量 ( $\mu F$ )	$\tan \delta$ (120Hz)	漏洩電流 ( $\mu A$ )	ESR * ( $m\Omega \cdot 10kHz$ )
実施例1	11.22	0.037	1.65	820
実施例2	12.16	0.033	1.53	840
比較例	11.54	0.047	1.75	1900
従来例	11.49	0.053	2.13	2700

註) \* 等価直列抵抗

第3表は、前記各試供電解コンデンサの負荷寿命試験に基づく1000時間経過特性を示している。負荷寿命試験は110℃の高温下で定格電圧400(V)を各試供電解コンデンサに印加して1000時間放置して行い、この試験時間の経過後、初期特性と同様の測定をし、且つ外装ケースの外観形状の変化について観察した。

化させることもない。

第 3 表

電解液の 種 類	静電容量 ( $\mu F$ )	$\tan \delta$ (120Hz)	漏洩電流 ( $\mu A$ )	外観不良の 発 生*
実施例1	11.25	0.039	1.22	0/10
実施例2	11.81	0.035	1.37	0/10
比較例	10.22	0.128	4.49	6/10
従来例	8.32	0.215	16.3	9/10

註) \* 各試供コンデンサ10個のうち、外装ケースの外観に変形を生じた割合

以上説明したように、本発明によれば、比抵抗値が小さくしかも含水量が少ない電解液を得ることができ、低損失で使用温度範囲の拡大とりわけ上限使用温度を高め、低インピーダンス特性で高耐圧の電解コンデンサを構成することができ、しかも含水量が少ないため、高温下で水蒸気の発生による外装ケースの内圧を異常上昇させることがなく、また陽極側の電極箔の誘電体酸化皮膜を劣

特許出願人 昭和電工株式会社  
代 理 人 弁理士 菊 地 精 一